# Hydrazo- und Azoverbindungen der Fettreihe.

## Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

**Karl Heuser**

aus **Hannover.**

**München**

1896.

# Hydrazo- und Azoverbindungen der Fettreihe.

## Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

**Karl Heuser**

aus **Hannover.**

**München**

1896.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534912_0054

Meinen Eltern

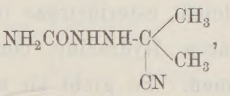
in Dankbarkeit

gewidmet.

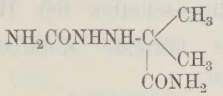
Herrn Professor Dr. Johannes Thiele, unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Untersuchung im chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt wurde, sage ich für die mannigfache wissenschaftliche Anregung und Förderung, welche er mir bei ihrer Ausführung zu Theil werden liess, meinen herzlichen Dank. Ebenso spreche ich Herrn Geheimrath Prof. Dr. Ritter A. von Baeyer für das freundliche Interesse, welches er meinen Studien entgegenbrachte, meinen wärmsten Dank aus.

# Theoretischer Theil.

Während Phenylhydrazinsäuren, wie z. B. die Phenylhydrazinessigsäure, $C_6H_5NHNHCH_2COOH$, schon seit längerer Zeit bekannt sind, kennt man analoge Derivate des Hydrazins selbst bis jetzt noch nicht. Eine von Curtius als Hydrazinessigsäure angekündigte Substanz ist später von demselben Autor als das isomere Hydrazid der Glycolsäure erkannt worden [1]). Durch Anlagerung von Blausäure an das Acetonsemicarbazon erhielten Thiele und Stange [2]) das Carbonamidhydrazo-i-butyro-nitril



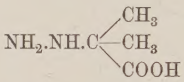
welches durch vorsichtiges Behandeln mit Salzsäure in Carbonamidhydrazo-i-butyramid



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3029.

[2]) Liebig's Annalen **283**, 13.

überging. Aus letzterem erhielten sie durch vollkommene Verseifung und Abspaltung des Harnstoffrestes die Hydrazin-i-buttersäure[3])



und ihre Benzaldehydverbindung, allerdings nur in unreinem Zustande, so dass noch keine Analysen vorlagen.

Durch weitere Ausarbeitung des von Thiele und Stange angedeuteten Verfahrens gelang es nun leicht, sowohl die Benzaldehydverbindung, als auch durch Kochen derselben mit Wasser die freie Hydrazinsäure in reinem Zustande zu erhalten. Zur Gewinnung des dabei nöthigen Semicarbazids leistete das vor Kurzem mitgetheilte Verfahren zur Reduction des Nitroharnstoffs[4]) vorzügliche Dienste.

Eine elegantere Methode zur Darstellung der Hydrazin-i-buttersäure, welche die Verwendung des Semicarbazids umgeht, wurde im Verlaufe der Arbeit aufgefunden.

Hydrazin-i-buttersäure ist wegen der Anwesenheit des Hydrazinrestes nur noch eine sehr schwache Säure, die ähnlich den Amidosäuren nur schwach sauer reagirt und Kohlensäure nicht aus ihren Salzen auszutreiben vermag. Auch bildet sie keine Salze mehr mit Basen, vereinigt sich aber leicht mit einem Aequivalent Mineralsäure. Es wurden das Sulfat, Chlorhydrat und Nitrat analysirt. Als Carbonsäure zeigt sie sich eigentlich nur darin, dass sie leicht esterificirbar ist.

Wie alle primären Hydrazine condensirt sie sich mit Aldehyden und Ketonen. So giebt sie mit Benzaldehyd eine in Wasser unlösliche Verbindung $C_6H_5CH : N.NH.C(CH_3)_2COOH$, welche zur Isolirung der Säure gute Dienste that. In dieser sind die basischen Eigenschaften der Hydrazin-i-buttersäure verschwunden, sodass normale Metallsalze von der Form

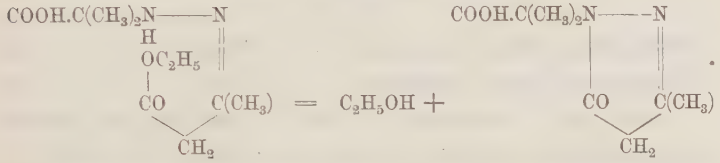
---

[3]) In Liebig's Annalen (**283**, 37) steht in Folge eines Schreibfehlers Hydrazo-i-buttersäure.

[4]) Liebig's Annalen **288**, 311.

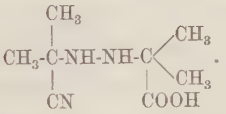
$C_6H_5CH:NNH.C(CH_3)_2COOAg$ u. s. w. gebildet werden. Entgegen dem Verhalten der recht beständigen Benzaldehydverbindungen des Hydrazins und Semicarbazids wird dieselbe bereits beim Kochen mit Wasser durch das in ihr vorhandene Carboxyl verseift.

Das mit Acetessigester entstehende Condensationsproduct spaltet sofort Alkohol ab und bildet ein Pyrazolon

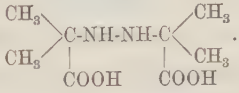


Während die Benzaldehyd-hydrazin-i-buttersäure Blausäure nicht addirt, lagert die Acetonverbindung dieselbe glatt an. Beide Hydrazone fügen sich also der von v. Miller und Plöchl[5]) aufgestellten Gesetzmässigkeit, nach welcher sämmtliche Schiff'schen Basen, einerlei ob die Substituenten an dem die Doppelbindung enthaltenden Kohlenstoff-Stickstoffpaar der fetten oder aromatischen Reihe angehören, mit Ausnahme des Anilids der Brenztraubensäure, Blausäure anlagern, von den Hydrazonen und Oximen jedoch nur die mit Alkylen der Fettreihe, während die mit Alkylen der aromatischen Reihe keine Blausäure zu addiren vermögen.

Aus Acetonhydrazin-i-buttersäure und Blausäure entsteht das Mononitril der symmetrischen Hydrazoisobuttersäure

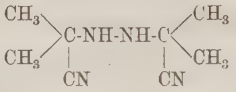


In Folge der Hydrazogruppe reducirt dasselbe kräftig. Das Nitril ist äusserst unbeständig und spaltet bereits beim Erwärmen mit Wasser Blausäure ab. Durch Verseifung geht es über in die Hydrazoisobuttersäure



[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2024.

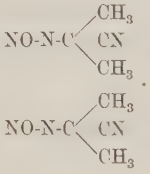
Ein einfacherer Weg, zur Hydrazo-i-buttersäure zu gelangen, ergab sich im Laufe der Arbeit. Durch gleichzeitige Einwirkung von Cyankalium und Aceton auf Hydrazinsulfat entsteht das Dinitril



der Hydrazoisobuttersäure, indem zwei Moleküle HCN sich an das Azin des Acetons anlagern.

Die durch Verseifung des Dinitrils erhaltene Säure erwies sich, wie zu erwarten, als vollständig identisch mit der aus der Nitrilsäure entstandenen.

Beim Erwärmen mit Wasser verhält sich das Dinitril wie das Mononitril, es spaltet Blausäure ab. Wie letzteres wirkt es stark reducirend. In Folge der Hydrazogruppe besitzt es schwach basische Eigenschaften. Während es in Wasser unlöslich ist, löst es sich, wenn auch ziemlich schwer, in Mineralsäuren und wird aus der sauren Lösung durch Alkalien wieder gefällt. Die entstehenden Salze sind recht unbeständig und verlieren bereits beim Stehen an der Luft Säure. Mit salpetriger Säure entsteht ein Nitrosamin, sehr wahrscheinlich von der Formel



Dasselbe ist jedoch äusserst unbeständig. Schon beim Stehen an der Luft findet Abspaltung von NO statt, rasch und vollständig erfolgt dieselbe bei gelindem Erwärmen im Wasserbade auf circa 50—70°, bei raschem Erhitzen, unter Verpuffung.

Obwohl die Hydrazo-i-buttersäure zwei Carboxyle enthält, bildet sie nur mit einem Aequivalent Metall Salze (z. B. mit Calcium, Kalium, Ammonium), da das eine Carboxyl durch die Hydrazogruppe neutralisirt ist. Ebenso verhält sie sich bei

der Titration als einbasische Säure. Auch mit Mineralsäuren entstehen Salze, in denen die Hydrazoverbindung als einsäurige Base fungirt.

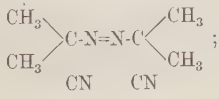
Es wurde auf verschiedene Weise versucht, durch Kohlensäureabspaltung von der Hydrazoisobuttersäure zum Hydrazoisopropyl. $(CH_3)_2HCNH.NH.CH(CH_3)_2$, zu gelangen, welches durch Oxydation desselben das Azoisopropyl, $(CH_3)_2CHN{=}N.CH(CH_3)_2$, den ersten Azokohlenwasserstoff der Fettreihe, hätte liefern sollen. Leider scheiterten die Versuche an der grossen Beständigkeit der Säure, die im Vacuum fast ganz unzersetzt sublimirte, zum Theil auch bei gewöhnlichem Drucke, oder es traten tiefer gehende Zersetzungen ein, die zur Bildung von Ammoniak und pyridin- und ketinartig riechenden Stoffen führten. Wie sich später ergab, dürfte das Azo-i-propyl auch nicht existenzfähig sein (siehe unten).

Als Dicarbonsäure bildet die Hydrazoisobuttersäure neutrale Ester von der Formel

$$\begin{matrix} NH.C(CH_3)_2COOC_2H_5 \\ | \\ NH.C(CH_3)_2COOC_2H_5 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} NH.C(CH_3)_2COOCH_3 \\ | \\ NH.C(CH_3)_2COOCH_3 \end{matrix}.$$

Dieselben haben basischen Charakter, lösen sich klar in verdünnten Säuren und werden durch Alkalien unverändert wieder abgeschieden. Die Salze der Ester sind nicht beständig, sondern verlieren an der Luft Säure und sind infolge dessen nach einiger Zeit nicht mehr klar löslich in Wasser. Mit Natriumnitrit entstehen gelb gefärbte Nitrosamine, welche mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Reaction geben.

Durch Oxydation des Hydrazo-i-buttersäurenitrils entsteht sehr leicht und glatt das Azo-i-buttersäurenitril



ganz analog lassen sich auch die Ester der Hydrazosäure zu den Estern der Azosäure oxydiren und zwar geht hier die

Oxydation schon durch den Luftsauerstoff langsam voran. Das Azonitril lässt sich leicht in das Amidoxim, sowie in den salzsauren Aethyl- und Methylimidoäther der Azo-i-buttersäure umwandeln, aus den Estern ist leicht das Azo-i-buttersäureamid sowie das azo-i-buttersaure Kalium darzustellen.

Von den Hydrazoverbindungen unterscheiden sich die Azokörper sehr scharf durch ihre Unfähigkeit Salze zu bilden. Selbst in rauchender Salzsäure sind sie unlöslich, von concentrirter Schwefelsäure werden zwar einige gelöst, aber offenbar nur physikalisch, beim Verdünnen mit Wasser fallen sie unverändert wieder aus.

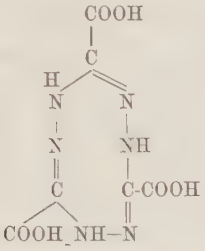
Von allen bisher bekannten Azoverbindungen unterscheiden sich diese neuen Azokörper schon äusserlich sehr auffallend. Sie sind zum Theil nur ganz schwach gelblich, zum Theil *absolut farblos*. Schwach gefärbt sind das Kalisalz, die Ester, und sehr schwach das Amid, vollkommen farblos das Dinitril, die Imidoäther und das Amidoxim.

Sucht man einen Zusammenhang zwischen der Färbung und der Constitution der Azoverbindungen, so drängt sich die Vermuthung auf, dass die mehr oder weniger grosse Negativität der mit der Azogruppe verbundenen Radicale eine Rolle spielt. Die bisher bekannten Azoverbindungen enthalten fast ausschliesslich direct mit der Azogruppe verbunden, entweder ein aromatisches Radical oder ein negatives Radical der Fettreihe, wie z. B. Azodicarbonamid[6]) und Azodicarbonsäure[7]). Bei der Azo-i-buttersäure sind nun die Carboxyle nicht direct, sondern durch Vermittelung eines Kohlenwasserstoffrestes der Fettreihe mit der Azogruppe verknüpft und damit ist offenbar eine Abschwächung der Farbe verbunden. Wird das Carboxyl in weniger stark saure Gruppen, wie

$$CONH_2,\ C\begin{matrix}NH\\OR\end{matrix},\ C\begin{matrix}NOH\\NH_2\end{matrix},\quad \text{oder}\quad CN$$

[6]) Liebig's Annalen **270**, 6.
[7]) Liebig's Annalen **271**, 127.

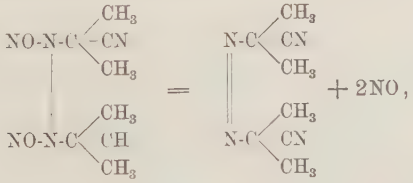
verwandelt, so verschwindet die Farbe gänzlich. Die im Vergleich zur Azo-i-buttersäure sehr starke Färbung der Triazoessigsäure[8]) dürfte auf die Anhäufung der chromophoren Azogruppen zurückzuführen sein, wenn die Säure nicht vielleicht überhaupt ein Formazylderivat der Formel



ist. (Vergl. weiter unten.)

Durch Oxydation des Dibenzylhydrazins $C_6H_5CH_2NH.NHCH_2C_6H_5$ erhielt Curtius[9]) kürzlich eine ebenfalls farblose Verbindung von der Zusammensetzung des Azobenzyls, deren Molekulargewicht aber das Doppelte beträgt. Die Azoderivate der Isobuttersäure dagegen sind echte Azoverbindungen von einfachem Molekulargewicht, welche durch Zinnchlorür wieder in die Hydrazoverbindungen übergehen.

Das Azonitril entsteht ausser durch directe Oxydation des Hydrazonitrils auch aus dem Nitrosamin des letzteren Körpers durch Abspaltung von Stickoxyd



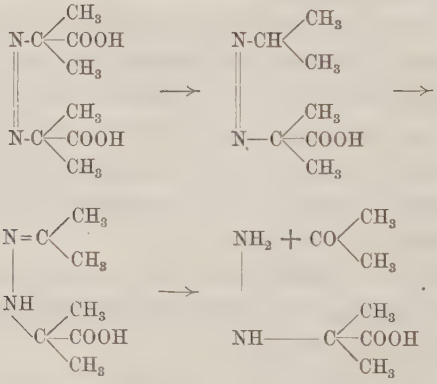
die Ester der Azo-i-buttersäure bilden sich nicht nur durch Oxydation der Hydrazoester, sondern werden leichter und bequemer durch Zersetzung der Imidoäther erhalten, welche aus dem Azodinitril sehr leicht zugänglich sind.

[8]) Curtius und Lang, Journ. f. pract. Chem. **38**, 531.

[9]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2345.

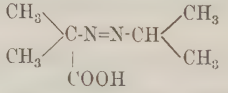
Wie schon erwähnt, lassen sich die Ester der Azo-i-buttersäure leicht durch alkoholisches Kali zu dem Kaliumsalz, einem fast weissen Krystallpulver verseifen. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich, vermuthlich unter geringer Zersetzung. Darauf deutet der Umstand, dass die Lösung deutlich alkalisch reagirt und nach gelindem Erwärmen deutlich reducirt.

Die freie Azoisobuttersäure konnte nicht aus ihm gewonnen werden, da sie anscheinend nicht beständig ist. Das Kalisalz zeigt vielmehr gegen Säuren ein äusserst merkwürdiges Verhalten. Auf Zusatz von Säuren, auch Essigsäure, wird ein Molekül Kohlensäure abgespalten, und es entstehen quantitativ Aceton und Hydrazinisobuttersäure nach folgenden Reactionen:

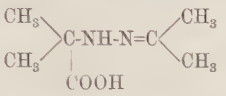


Die gleiche Zersetzung findet vermuthlich allmählich bereits in wässriger Lösung statt, sodass die alkalische Reaction auf Kosten des gebildeten Kaliumcarbonates, die reducirenden Eigenschaften auf die der entstehenden Hydrazinisobuttersäure zu setzen wären. Nach dem Ansäuern reducirt die Lösung bereits in der Kälte, sehr kräftig beim Erwärmen.

Als erstes Reactionsproduct muss hierbei eine gemischte Azoverbindung

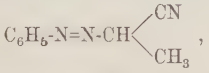


entstehen, aus welcher Hydrazin-i-buttersäure sich nur bilden kann, nachdem durch eine Umlagerung die Acetonverbindung der Hydrazin-i-buttersäure



sich gebildet hat, das heisst es lagert sich der Atomcomplex N=N-CH um in NH-N=C. Danach scheint es, als ob der Atomcomplex N=N-CH nicht existenzfähig wäre, sondern sich sofort in die Hydrazonform umlagerte. Zu demselben Schlusse kann schon die Einwirkung des Diazobenzols auf Malonester und ähnliche Körper führen, bei welcher auch statt der zu erwartenden Azoverbindungen die ihnen isomeren Hydrazone erhalten werden. Da indess in der letzten Zeit die Formel des Diazobenzols einigermassen schwankend geworden ist, so kann man einen sicheren Schluss aus diesen Reactionen nicht ziehen. Auch die Thatsache, dass Phenylhydrazinessigsäure, $C_6H_5$-NH-NH-$CH_2$-COOH, bei der Oxydation nicht Phenylazoessigsäure, $C_6H_5N$=N-$CH_2$COOH, sondern das isomere Phenylhydrazon der Glyoxylsäure liefert[10]), kann nicht mit voller Sicherheit als ein Beweis gegen die Existenzfähigkeit der Gruppe N=N-CH aufgefasst werden, denn es wäre immerhin möglich, wenn auch nicht grade wahrscheinlich, dass das Hydrazon der Glyoxylsäure das *directe* Oxydationsproduct der Phenylhydrazinessigsäure ist, indem der Complex NH-NH-CH- bei der Oxydation nicht in N=N-CH, sondern in NH-N=C übergeht.

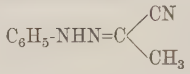
Eine offenbare Umlagerung haben dagegen v. Miller und Plöchl beobachtet[11]), indem sie durch Addition von Blausäure an Phenylhydrazinacetaldehyd und Oxydation zuerst einen gelben Körper erhielten, offenbar



[10]) Elbers, Liebig's Annalen **227**, 354.

[11]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2067.

welcher aber sehr schnell in das farblose Phenylhydrazon des Brenztraubensäurenitrils



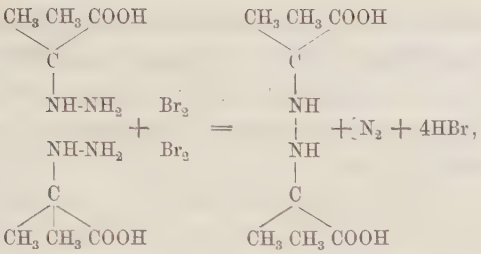
$$C_6H_5\text{-}NHN{=}C\begin{matrix}CN\\CH_3\end{matrix}$$

überging.

Danach scheint also der Complex C-N=N ebenso zur Umlagerung geneigt zu sein, wie C-N=O, von welch letzterem ja allgemein anerkannt ist, dass er nur dann beständig ist, wenn das in ihm enthaltene Kohlenstoffatom tertiär ist.

Zur Zeit wird in zwei Verbindungen die Atomgruppirung N=N-CH angenommen, in der Triazoessigsäure, welche aber ebensogut auch ein Formazylderivat sein könnte (vergl. oben) und im Azophenyläthyl, $C_6H_5N{=}N\text{-}CH_2.CH_3$. Vielleicht kommt letzterem, ähnlich wie dem Oxydationsproducte des Hydrazobenzyls, die doppelte Molekulargrösse zu. Ein exacter Beweis für die Azoformel des Azophenyläthyls ist bislang noch nicht erbracht und war zur Zeit seiner Entdeckung auch überflüssig, da damals Umlagerungen, welche die Existenz der Atomgruppirung N=NCH in Frage stellen, wohl kaum bekannt waren. Jedenfalls dürfte eine nochmalige eingehende Untersuchung der Constitution dieses Körpers gerechtfertigt sein.

Die freie Hydrazo-i-buttersäure lässt durch Oxydation (mit Bromwasser) ihren gesammten Stickstoff gasförmig entweichen neben Kohlensäure. Dieser Reactionsverlauf ist jetzt leicht verständlich. Zuerst entsteht Azo-i-buttersäure, diese spaltet Kohlensäure ab und geht über in die Acetonverbindung der Hydrazinisobuttersäure, welche durch die entstehende Bromwasserstoffsäure gespalten wird in Aceton und Hydrazinisobuttersäure. Zwei Moleküle der letzteren werden unter Stickstoffentwicklung wieder oxydirt zur Hydrazo- resp. Azo-i-buttersäure nach folgender Gleichung




welche der Umwandlung des Amidoguanidins in Azodicarbonamidin analog wäre.

Aus einem Molekül Hydrazoisobuttersäure entsteht somit ein Molekül Hydrazinisobuttersäure, aus zwei Molekülen der letzteren wieder ein Molekül Hydrazosäure, so dass bei jeder Wiederholung des Processes ein Molekül Hydrazinisobuttersäure verschwindet. In der Flüssigkeit ist also schliesslich nur noch Aceton vorhanden, auf welches überschüssiges Brom unter Bildung substituirter Acetone einwirkt.

Dass die Oxydation sehr wahrscheinlich in diesem Sinne verläuft, wird durch die directe Oxydation der freien Hydrazin-i-buttersäure, die nach Obigem intermediär gebildet wird, bestätigt. Beim Versetzen ihrer wässrigen Lösung mit Bromwasser entweicht genau wie bei der Hydrazosäure Stickstoff und Kohlensäure, während als Endproduct gleichfalls bromirte Acetone entstehen.

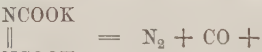
Auch der Mehrverbrauch des Broms steht mit dieser Erklärung im Einklange. Ein Molekül Hydrazosäure verbraucht circa 6—7 Atome Brom, ein Molekül Hydrazinisobuttersäure etwa vier Atome Brom.

Wie durch ihre Farblosigkeit, so unterscheiden sich die Derivate der Azoisobuttersäure noch durch ein zweites charakteristisches Merkmal scharf von den übrigen Azoverbindungen, speciell von den aromatischen. Während diese, insbesondere das Azobenzol, äusserst beständige Körper sind, die sich vielfach unzersetzt destilliren lassen, zeigen die Abkömmlinge der Azoisobuttersäure in ihrer Unbeständigkeit beim Erwärmen das Verhalten der Diazoverbindungen, indem sie wie diese leicht

und quantitativ den Azostickstoff abspalten, ohne dass das Molekül sonst verändert wird; es treten einfach die durch die Gruppe -N=N- verknüpften Reste wie beim Diazobenzolchlorid direct aneinander unter Bildung von Derivaten der Tetramethylbernsteinsäure, z. B.:

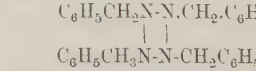
Eine analoge Stickstoffabspaltung tritt beim Azobenzol erst beim Durchleiten seiner Dämpfe durch glühende Röhren ein, wobei das gebildete Diphenyl nur wenige Procente des angewandten Azobenzols beträgt, so dass diese gewaltsame Operation nicht mit der leichten und glatten Stickstoffabspaltung aus den Azoisobuttersäurederivaten verglichen werden kann. Beim azodicarbonsauren Kali

findet eine solche Abspaltung zwar statt[12]), doch treten die Carboxyle nicht unter Bildung von Oxalat zusammen. Die Zersetzung verläuft in diesem Falle nach der Gleichung



Die lockere Bindung des Azostickstoffs in den Azoisobuttersäurederivaten zeigt sich auch darin, dass er sich durch die Berlinerblau-Reaction nicht nachweisen lässt, ebenso wie dies bei den Diazoverbindungen nicht möglich ist.

Nach diesem von den übrigen Azoverbindungen so verschiedenartigen Verhalten lag noch die Möglichkeit vor, dass die Derivate der Azoisobuttersäure keine echten Azoverbindungen wären, sondern vielleicht dimolekular nach Art des Oxydationsproductes des Dibenzylhydrazins von Curtius



[12]) Liebig's Annalen **271**, 133.

Die Molekulargewichtsbestimmung bestätigte jedoch sowohl für das Azodinitril, wie auch für den Azoäthylester die einfache Formel.

Die vorhin erwähnte Stickstoffabspaltung erfolgt fast in allen Fällen bereits durch Erwärmen auf 90—100°, wobei die entsprechenden, wohlcharakterisirten Derivate der Tetramethylbernsteinsäure zurückbleiben. So entsteht aus dem Azonitril das Tetramethylbernsteinsäurenitril, aus den Azoestern die entsprechenden Ester der Tetramethylbernsteinsäure z. B. $C_2H_5COO(CH_3)_2C.C(CH_3)_2COOC_2H_5$, aus dem azoisobuttersauren Kali tetramethylbernsteinsaures Kali. Nitril und Ester lassen sich leicht zur freien Tetramethylbernsteinsäure bezw. deren Anhydrid verseifen. Man braucht ersteres hierzu nicht zu isoliren, sondern kann direct vom Azonitril ausgehen, wobei Stickstoffabspaltung und Verseifung in einer Operation erfolgt.

In der Litteratur findet sich die Tetramethylbernsteinsäure bereits beschrieben, deren Aethylester von Victor Meyer und Auwers aus Bromisobuttersäureäthylester und fein vertheiltem Silber gewonnen[13]) wurde nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_2H_5OOC(CH_3)_2CBr \\ C_2H_5OOC(CH_3)_2CBr \end{matrix} + \begin{matrix} Ag \\ Ag \end{matrix} = 2AgBr + \begin{matrix} C(CH_3)_2COOC_2H_5 \\ | \\ C(CH_3)_2COOC_2H_5 \end{matrix}.$$

Neben diesem Ester der Tetramethylbernsteinsäure hatte sich auch der der isomeren Trimethylglutarsäure

$$C_2H_5COO(CH_3)_2C.CH_2.CH(CH_3)COOC_2H_5$$

gebildet, da der angewandte halogenhaltige Ester theilweise nicht als solcher in Reaction tritt, sondern vorher Halogenwasserstoff abspaltet. Auch die Verseifung des Estergemisches, welche von V. Meyer und Auwers durch Erhitzen mit Bromwasserstoff im Rohre ausgeführt wurde, erfolgte sehr schwer und wenig glatt, sodass nur circa 15 pC. Tetramethylbernsteinsäure erhalten wurden. Die Bildung des Tetramethylbernsteinsäureesters aus Azoester erfolgt zwar auch nicht völlig glatt, indem beim Fractioniren neben einem beträchtlichen Vorlauf

[13]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2013; **23**, 297.

| | I. Hydrazo-Reihe | II. Azo-Reihe | III. Tetramethylbernsteinsäure-Reihe |
|---|---|---|---|
| 1. | $\begin{matrix}NH.C(CH_3)_2CN\\ \vert\\ NH.C(CH_3)_2CN\end{matrix}$ | $\begin{matrix}N.C(CH_3)_2CN\\ \Vert\\ N.C(CH_3)_2CN\end{matrix}$ | $\begin{matrix}C.(CH_3)_2CN\\ \vert\\ C.(CH_3)_2CN\end{matrix}$ |
| 2. | $\begin{pmatrix}NH.C(CH_3)_2CONH_2\\ \vert\\ NH.C(CH_3)_2CONH_2\end{pmatrix}$ | $\begin{matrix}N.C(CH_3)_2CONH_2\\ \Vert\\ N.C(CH_3)_2CONH_2\end{matrix}$ | $\begin{pmatrix}C(CH_3)_2CONH_2\\ \vert\\ C(CH_3)_2CONH_2\end{pmatrix}$ |
| 3. | $\begin{matrix}NH.C(CH_3)_2COOH\\ \vert\\ NH.C(CH_3)_2COOH\end{matrix}$ | $\begin{matrix}N.C(CH_3)_2COOK\\ \Vert\\ N.C(CH_3)_2COOK\end{matrix}$ | $\begin{matrix}C.(CH_3)_2COOH\\ \vert\\ C.(CH_3)_2COOH\end{matrix}$ |
| 4. | $\begin{matrix}NH.C(CH_3)_2COOCH_3\\ \vert\\ NH.C(CH_3)_2COOCH_3\end{matrix}$ | $\begin{matrix}N.C(CH_3)_2COOCH_3\\ \vert\\ N.C(CH_3)_2COOCH_3\end{matrix}$ | $\begin{matrix}C.(CH_3)_2COOCH_3\\ \vert\\ C.(CH_3)_2COOCH_3\end{matrix}$ |
| 5. | $\begin{matrix}NH.C(CH_3)_2COOC_2H_5\\ \vert\\ NH.C(CH_3)_2COOC_2H_5\end{matrix}$ | $\begin{matrix}N.C(CH_3)_2COOC_2H_5\\ \Vert\\ N.C(CH_3)_2COOC_2H_5\end{matrix}$ | $\begin{matrix}C(CH_3)_2COOC_2H_5\\ \vert\\ C(CH_3)_2COOC_2H_5\end{matrix}$ |
| 6. | | $N.C(CH_3)_2C(=NH)OCH_3$, HCl<br>$\vert$<br>$N.C(CH_3)_2C(=NH)OCH_3$, HCl | |
| 7. | | $N.C(CH_3)_2C(=NH)OC_2H_5$, HCl<br>$N.C(CH_3)_2C(=NH)OC_2H_5$, HCl | |
| 8. | | $N.C(CH_3)_2C(=NOH)NH_2$<br>$\vert$<br>$N.C(CH_3)_2C(=NOH)NH_2$ | |

auch höhersiedende Producte erhalten werden. Die niedersiedenden Fractionen sind wahrscheinlich Isobuttersäureester, sowie Ester ungesättigter Säuren, wie Methacrylsäure u. s. w., da sie alkalische Permanganatlösung entfärbten. Es wurden aber immerhin circa 50 pC. vom Azoester bezw. Nitril an Tetramethylbernsteinsäurederivat erhalten.

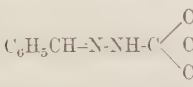
Die Verseifung bot keine Schwierigkeit. Sie erfolgt ziemlich leicht und rasch durch Erhitzen mit Schwefelsäure von circa 75—80 pC. Da sämmtliche Reactionen, die zum Azonitril führen, glatt und quantitativ verlaufen, so dürfte die Verseifung desselben zur Tetramethylbernsteinsäure wohl die bequemste und ergiebigste Darstellungsmethode dieser sonst schwer zugänglichen Substanz bilden.

Die Beziehungen und glatten Uebergänge der drei correspondirenden Reihen der Hydrazo-, Azo- und Tetramethylbernsteinsäurederivate kommen am besten in nebenstehender Zusammenstellung zur Geltung.

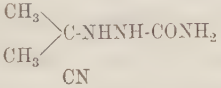
## Experimenteller Theil.

### Derivate der Hydrazin-i-buttersäure.

*Benzal-hydrazin-i-buttersäure,*



Die rohe aus Nitroharnstoff erhaltene Acetonverbindung des Semicarbazids[14]) wird durch Digestion mit starker Blausäure in Carbonamidhydrazo-i-butyronitril



umgewandelt[15]). Die dabei bleibende Mutterlauge wird zweckmässig bei der Darstellung einer neuen Portion Nitril ver-

[14]) Liebig's Annalen **288**, 311.

[15]) Liebig's Annalen **283**, 33.

wendet. Das rohe Nitril wird über Natronkalk von anhaftender Blausäure befreit, fein zerrieben und mit circa sechs bis acht Theilen rauchender Salzsäure übergossen. Nach zweitägigem Stehen wird mit circa $^1/_3$ Volum Wasser verdünnt, aufgekocht und auf dem Wasserbade stark eingeengt, darauf mit überschüssigem Natriumacetat versetzt und mit der auf die angewandte Acetonverbindung berechneten Menge Benzaldehyd kräftig durchgeschüttelt. Nach 12 stündigem Stehen wird die ausgefallene, gelblich gefärbte Benzaldehydverbindung in Aether aufgenommen, diesem durch Schütteln mit verdünntem Ammoniakwasser entzogen und aus der ammoniakalischen Lösung durch Essigsäure gefällt. Die jetzt weisse Benzaldehydverbindung wird in wenig warmem Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt, doch ist sie in diesem Zustande immer noch nicht ganz analysenrein.

Zur Analyse wurde sie deshalb nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, woraus sie in rein weissen Nadeln erhalten wird vom Schmelzp. 144—145°, der auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant blieb.

0,1710 g gaben 0,4010 $CO_2$ und 0,1072 $H_2O$.
0,1643 g „ 20,4 ccm Stickgas bei 12,5° und 708 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 64,08 | 63,95 |
| H | 6,80 | 6,97 |
| N | 13,59 | 13,68 |

Die Benzal-hydrazin-i-buttersäure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

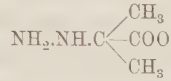
Sie giebt ein weisses, schwer lösliches *Silbersalz*, das sich jedoch rasch schwärzt. Es wird erhalten, indem man überschüssige Benzaldehydverbindung mit Ammoniak digerirt, vom Ungelösten abfiltrirt und die so erhaltene neutrale Ammonsalzlösung mit Silbernitrat fällt. Die Analyse stimmt wegen der Zersetzlichkeit des Salzes nur annähernd.

0,1846 g gaben 0,0629 Ag.

| | Berechnet für $C_{11}H_{13}N_2O_2Ag$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Ag | 34,50 | 34,07 |

Mit Nickelsulfat giebt die Ammonsalzlösung einen apfelgrünen, mit Kupferacetat einen schmutzig blaugrünen Niederschlag.

*Hydrazinisobuttersäure,*



Die durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Essigsäure gereinigte Benzaldehydverbindung wird zur Darstellung der freien Hydrazinisobuttersäure fein zerrieben in Wasser suspendirt und durch einen kräftigen Dampfstrom zerlegt, mit dem der Benzaldehyd abgetrieben wird. Die Zersetzung ist beendigt, wenn klare Lösung eingetreten und der Geruch nach Benzaldehyd verschwunden ist. Unterlässt man die oben angegebene Reinigungsmethode der Benzaldehydverbindung, so bleiben in der Flüssigkeit unlösliche Harze zurück, auch dauert die Zersetzung viel länger. Beim Eindampfen der filtrirten Lösung bleibt die Hydrazinisobuttersäure als strahlig-krystallinische, schwach gelb gefärbte Masse zurück. Zu ihrer Reinigung wird sie nochmals in wenig heissem Wasser aufgenommen und in absoluten Alkohol eingegossen, wobei sie sich in Form rein weisser, feiner Schuppen ausscheidet, die bei 237° unter Zersetzung schmelzen.

I. 0,1372 g gaben 0,2047 $CO_2$ und 0,1109 $H_2O$.
0,1402 g „ 30,4 ccm Stickgas bei 10° und 710,5 mm Druck.
II. 0,1499 g „ 0,2228 $CO_2$ und 0,1173 $H_2O$.
0,1904 g „ 41,6 ccm Stickgas.

| | Berechnet für $C_4H_{10}N_2O_2$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| C | 40,68 | 40,69 | 40,54 |
| H | 8,47 | 8,98 | 8,69 |
| N | 23,73 | 24,24 | 24,02 |

Die Säure besitzt einen sehr schwachen eigenthümlich süsslichen Geruch, ist leicht löslich in Wasser mit schwach saurer

Reaction, unlöslich in absolutem Alkohol und in Aether. Ammoniakalisch-alkalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung werden bereits in der Kälte reducirt, rascher beim Erwärmen.

Mit Basen wurden keine Salze erhalten, mit Mineralsäuren entstehen gut krystallisirte Salze von stark saurer Reaction.

*Chlorhydrat,* $H_2N.NHC(CH_3)_2COOH,HCl$. $^1/_2$ g Säure wird in wenig warmem Wasser gelöst, Salzsäure in geringem Ueberschuss zugesetzt und auf dem Wasserbade concentrirt. Beim Erkalten krystallisirt das Chlorhydrat in langen, zu Rosetten vereinigten Nadeln aus. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. Schmelzp. 156—157°.

0,3948 g gaben 67,2 ccm Stickgas bei 22° und 720 mm Druck.

| | Berechnet für $C_4H_{10}N_2O_2,HCl$ | Gefunden |
|---|---|---|
| N | 18,12 | 18,24 |

*Sulfat,* $H_2N.NHC(CH_3)_2COOH,^1/_2\,H_2SO_4$. Darstellung wie bei dem Chlorhydrat. Schöne, zu Rosetten vereinigte Nadeln. Dieselben werden mit Alkohol und Aether ausgewaschen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether. Schmelzp. 189° unter Zersetzung.

0,3823 g gaben 0,2685 $BaSO_4$.

| | Berechnet für $(C_4H_{10}N_2O_2)_2H_2SO_4$ | Gefunden |
|---|---|---|
| $H_2SO_4$ | 29,34 | 29,53 |

*Nitrat,* $H_2NNH.C(CH_3)_2COOH,HNO_3$, krystallisirt in glänzenden Blättchen; leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. Schmelzp. 146°.

0,2032 g gaben 44,0 ccm Stickgas bei 20° und 718 mm Druck.

| | Berechnet für $C_4H_{10}N_2O_2,HNO_3$ | Gefunden |
|---|---|---|
| N | 23,20 | 23,37 |

*Verhalten der Hydrazinisobuttersäure beim Kochen mit concentrirten Säuren.* Durch längeres Kochen mit Säuren zerfällt die Hydrazinisobuttersäure unter Bildung von Hydrazin. 0,3 g Säure wurden mit concentrirter Salzsäure 24 Stunden am Rückflusskühler gekocht, essigsauer gemacht und mit Benzaldehyd

geschüttelt. Die Fällung wurde ausgeäthert und die Benzaldehydverbindung unveränderter Säure dem Aether durch Ausschütteln mit Ammoniak entzogen. Beim Verdunsten des Aethers blieb ein wenig schön krystallinischer Rückstand, der in wenigen Tropfen Alkohol aufgenommen und mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt wurde, wodurch sich ein weisses Salz ausschied, das bei 258° unter Zersetzung schmolz und mit Kupfervitriol einen blauen Niederschlag gab. Es war also Hydrazinsulfat.

In einer in gleicher Weise mit Natronlauge gekochten Probe konnte kein Hydrazin nachgewiesen werden.

*Oxydation der Hydrazin-i-buttersäure.* Durch Oxydation mit Bromwasser verliert die Säure ihren Stickstoff quantitativ, fast quantitativ mit Eisenchlorid. Daneben entweicht reichlich Kohlensäure, andere gasförmige Producte sind nicht nachweisbar.

I. 0,1623 g gaben 32,7 ccm Stickgas bei 9,5° und 708 mm Druck.
II. 0,1697 g „ 35,7 ccm Stickgas „ 7,0° „ 713 mm Druck.

| | Berechnet für $C_4H_{10}N_2O_2$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| N | 23,73 | 22,50 | 23,97 |

I war mit Eisenchlorid oxydirt, II mit Bromwasser. Der Bromverbrauch sollte theoretisch zwei Atome betragen, ist jedoch wegen der Bildung gebromter Acetone erheblich höher (vergl. theoretischer Theil).

0,2350 g verbrauchten 0,6098 Br = 4,3 Atome.
2,0 g „ 6,0 Br = 4,4 Atome.

*Hydrazinisobuttersäureäthylester,* $H_2NNH.C(CH_3)_2COOC_2H_5$.

6 g Hydrazinisobuttersäure werden fein zerrieben, in 30 ccm absolutem Alkohol suspendirt und unter Kühlung Salzsäure eingeleitet. Die Säure geht rasch in Lösung, worauf sich ein schwerlösliches Chlorhydrat abscheidet, sodass die ganze Flüssigkeit erstarrt. Es wird noch etwas Alkohol zugesetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis Lösung eintritt. Nach abermaligem Sättigen mit Salzsäure lässt man über Nacht stehen, verjagt den überschüssigen Alkohol auf dem

Wasserbade und übersättigt in der Kälte stark mit concentrirter Potaschelösung, wobei sich der Ester als gelblichbraunes Oel abscheidet. Dasselbe wird ausgeäthert und die über Pottasche getrocknete ätherische Lösung nach dem Abdestilliren des Aethers im Vacuum fractionirt, wobei der Ester bei 13 mm Druck grösstentheils bei 93 — 95° übergeht. Der Ester ist erheblich mit Aetherdämpfen flüchtig, wodurch starke Verluste erlitten werden. Der Rückstand lässt sich durch Destillation im Vacuum nicht völlig vom Wasser befreien, weshalb auch bei Producten verschiedener Darstellung immer 1—2 pC. Stickstoff zu wenig gefunden wurde. Vielleicht liegt ein Hydrat vor.

I. 0,1890 g gaben 29,6 ccm Stickgas bei 14° und 713,5 mm Druck.
II. 0,3477 g „ 55,0 ccm Stickgas „ 20,5° „ 719 mm Druck.
III. 0,3066 g „ 52,4 ccm Stickgas „ 20,5° „ 719 mm Druck.

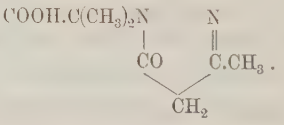
| | Berechnet für $C_6H_{14}N_2O_2$ | Gefunden I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|
| N | 19,18 | 17,28 | 17,06 | 18,43 |

Für ein Hydrat $C_6H_{14}N_2O_2 + H_2O$ würden sich 17,05 pC. Stickstoff berechnen.

Der reine Ester ist eine sehr flüchtige, leicht bewegliche Flüssigkeit. Er raucht schwach an der Luft, besitzt aromatischen Geruch und bildet mit Salzsäure weisse Nebel.

*Chlorhydrat des Esters.* Der Ester löst sich klar in verdünnter Salzsäure. Das Chlorhydrat wurde erhalten durch Einleiten von Salzsäure in seine ätherische Lösung, wobei es sich als weisses Krystallpulver ausscheidet. Zur Analyse konnte es nicht gebracht werden, da es selbst im Vacuum zerfloss.

*Pyrazolon der Hydrazinisobuttersäure (Methylpyrazolon-i-buttersäure),*



Gleiche Moleküle Hydrazinisobuttersäure, in concentrirter wässriger Lösung, und Acetessigester werden kräftig

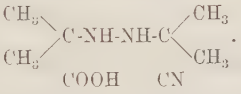
geschüttelt, bis sich das Pyrazolon in gelblichen Flocken abscheidet. Nach mehrstündigem Stehen wird die erstarrte Masse abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und aus viel heissem Wasser umkrystallisirt. Schöne, schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzp. 263°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in Säuren und Alkalien. Seine Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung.

0,2900 g gaben 41,2 ccm Stickgas bei 20,5° und 717 mm Druck.

| | Berechnet für $C_8H_{12}N_2O_3$ | Gefunden |
|---|---|---|
| N | 15,22 | 15,28 |

## Derivate der Hydrazoisobuttersäure.

*Mononitril der Hydrazoisobuttersäure (Hydrazo-i-butyronitrilsäure),*



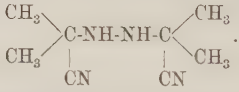
Ein Molekül Hydrazinisobuttersäure wird mit einem Molekül Cyankali, beide in concentrirter wässriger Lösung, und einem Molekül Aceton gut durchgeschüttelt, wobei schwache Erwärmung eintritt. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich gelb und schliesslich röthlich. Nach eintägigem Stehen setzt man die berechnete Menge Salzsäure hinzu, worauf sich die Nitrilsäure in Flocken oder feinen Nadeln ausscheidet. Dieselbe wird ausgeäthert, über Chlorcalcium getrocknet, und bleibt beim Verdunsten des Aethers als weisse Krystallkrusten zurück, die sich im feuchten Zustande braun färben. Zur Analyse wurde die Säure in wenig Aether gelöst und mit Ligroïn versetzt, wobei sie sich in weissen Flocken vom Schmelzp. 100° abscheidet.

I. 0,1082 g gaben 0,2067 $CO_2$ und 0,0843 $H_2O$.
II. 0,1388 g „ 0,2637 $CO_2$ „ 0,1043 $H_2O$.
I. 0,1401 g „ 28,8 ccm Stickgas bei 8° und 713 mm Druck.
II. 0,1345 g „ 27,2 ccm Stickgas „ 7° „ 708,5 mm Druck.

| | Berechnet für $C_8H_{15}N_3O_2$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| C | 51,89 | 52,10 | 51,82 |
| H | 8,11 | 8,66 | 8,35 |
| N | 22,70 | 23,28 | 22,65 |

Die Ausbeute ist etwa gleich der angewandten Hydrazinisobuttersäure, den unverbrauchten Theil derselben kann man als Benzaldehydverbindung wiedergewinnen. Das Nitril ist leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in Ligroïn. Es löst sich auch in Wasser mit schwach saurer Reaction, beim Erwärmen der wässrigen Lösung wird Blausäure abgespalten. Ammoniakalisch-alkalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung werden reducirt.

*Dinitril der Hydrazoisobuttersäure (Hydrazo-i-butyronitril),*



130 g Hydrazinsulfat werden in der eben erforderlichen Menge warmen Wassers gelöst, mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 130 g Cyankali (zwei Moleküle) und 116 g Aceton (zwei Moleküle) versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Um bei der eintretenden Selbsterwärmung eine zu starke Verdunstung von Aceton und Blausäure zu verhindern, wird die Operation in einem Rundkolben mit aufgesetztem Kühlrohre ausgeführt. Nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit und es bildet sich auf derselben eine Oelschicht. Man rührt jetzt kräftig mit der Turbine, worauf sich beim allmählichen Erkalten in reichlicher Menge glänzende weisse Blättchen abscheiden, die schliesslich die ganze Flüssigkeit erfüllen. Nach 12stündigem Stehen werden dieselben abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Das so erhaltene Nitril ist bereits rein. Da sich bei der Operation ein Verlust an Blausäure nicht vermeiden lässt, so wird die von den Waschwässern gesondert aufgefangene Mutterlauge nochmals mit circa einem Molekül Aceton, einem Molekül Cyankali und der letzterem entsprechenden

Menge Säure versetzt. Beim Stehen scheidet sich noch eine reichliche Menge Nitril ab, sodass die Ausbeute an demselben die für das angewandte Hydrazinsulfat berechnete ist.

Zur Analyse wurde das Nitril aus Aether umkrystallisirt, woraus es in dicken, oft centimetergrossen, glasglänzenden Tafeln krystallisirt, die bei 92—93° schmelzen. Anscheinend monokline Krystalle mit gypsartiger Spaltbarkeit nach der Hauptfläche.

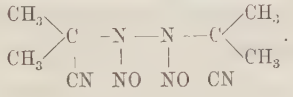
0,2138 g gaben 0,4534 $CO_2$ und 0,1671 $H_2O$.
0,2751 g „ 82,0 ccm Stickgas bei 7,5° und 708,5 mm Druck.

| | Berechnet für $C_8H_{14}N_4$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 57,83 | 57,84 |
| H | 8,43 | 8,68 |
| N | 33,74 | 33,61 |

Das Nitril ist leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Ligroïn, unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in verdünnten Säuren. Beim Erwärmen mit Wasser wird Blausäure abgespalten.

*Chlorhydrat des Dinitrils.* Das Dinitril hat schwach basische Eigenschaften und giebt mit Säuren unbeständige Salze. Zur Darstellung des Chlorhydrats wurde das Dinitril in absolutem Aether gelöst und trockne Salzsäure eingeleitet, worauf das Salz als dicker, weisser, amorpher Niederschlag ausfiel. Es wurde abgesaugt und mit Aether, in dem es unlöslich ist, ausgewaschen. Zur Analyse konnte das Salz nicht gebracht worden, da es an der Luft rasch Salzsäure verliert.

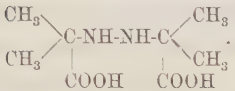
*Dinitroso-hydrazo-i-butyronitril,*



Hydrazonitril wird in Salzsäure 1 : 1 gelöst und unter guter Kühlung in einer Kältemischung allmählich die berechnete Menge Natriumnitritlösung (zwei Moleküle) zugegeben. Das

Nitrit wird ohne erhebliche Gasentwicklung verbraucht und das Nitrosamin scheidet sich als gelbes Oel auf der Flüssigkeit aus, welches rasch zu einer harten gelben Krystallmasse erstarrt, die abgesaugt, zerrieben und mit Wasser gut ausgewaschen wird. Schmelzp. 43—44°. Beim Stehen an der Luft verliert das Nitrosamin allmählich NO, wie deutlich an dem Geruch nach $N_2O_3$ erkannt wurde. Die anfänglich gelben Krystalle werden dabei allmählich völlig farblos. Rasch und vollständig geht die Abspaltung von Stickoxyd beim Erwärmen im Wasserbade auf 50—70° vor sich. Der geschmolzene Körper entwickelt lebhaft farbloses Gas, das an der Luft rothe Dämpfe bildet. Nach beendigter Gasentwicklung erstarrt der Rückstand wieder zu einen farblosen Krystallmasse. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether bildet dieselbe lange, glänzend weisse Nadeln nnd Prismen vom Schmelzp. 105° und erwies sich als reines Azo-i-buttersäurenitril, wie aus dem Vergleich mit dem durch Oxydation des Hydrazodinitrils gewonnenen Azokörper hervorging. Wegen der Unbeständigkeit des Nitrosamins ergaben die Stickstoffbestimmungen zu wenig Stickstoff. Einmal wurden 4 pC. Stickstoff zu wenig gefunden, ein zweites Mal, als die Bestimmung eine Stunde nach der Darstellung des Nitrosamins, welches über Phosphorpentoxyd und Natronkalk im Vacuum getrocknet war, vorgenommen wurde, ergab dieselbe etwa $1^1/_2$ pC. Stickstoff zu wenig. (Gefunden 36,15 pC. Stickstoff, berechnet 37,50.) Die glatte Bildung des Azonitrils beweist aber, dass Dinitrosamin vorgelegen hatte. Der nach der Zersetzung gebliebene rohe Rückstand reducirte zwar ammoniakalisch-alkalische Silberlösung beim Erwärmen äusserst schwach, doch konnte kein Hydrazonitril nachgewiesen werden, welches aus einem Mononitrosamin neben Azodinitril hätte entstehen müssen.

*Hydrazoisobuttersäure,*



Dieselbe entsteht sowohl durch Verseifung der Nitrilsäure $CN.(CH_3)_2CNH.NH.C(CH_3)_2COOH$ wie des Hydrazonitrils mit starker Salzsäure. In beiden Fällen ist es erforderlich, die Nitrile durch circa 24stündiges Stehenlassen mit etwa acht bis zehn Theilen concentrirter Salzsäure in der Kälte zunächst in die Amide überzuführen, da beim directen Kochen mit Säuren Blausäure abgespalten wird. Hierauf wird mit circa $^1/_2$ Volum Wasser verdünnt, eine Stunde zum Sieden erhitzt, und darauf zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und abermals auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Dies wird so oft wiederholt, bis fast alle Salzsäure entfernt ist. Da die Hydrazoisobuttersäure sowohl in Säuren wie in Alkalien sehr leicht löslich ist, wird die in wenig heissem Wasser aufgelöste Masse vorsichtig mit Ammoniak versetzt, bis eben Tropäolinpapier nicht mehr geröthet wird. Hierbei fällt der grösste Theil der Hydrazosäure beim Erkalten krystallinisch aus, ein weiterer Theil wird durch Concentriren der Mutterlauge gewonnen. Aus heissem Wasser krystallisirt die Säure in glasglänzenden, scharf ausgebildeten Prismen aus, die bei 217 bis 218° schmelzen, nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 223 bis 224°.

Aus den letzten Mutterlaugen, die sehr viel Salmiak enthalten, kann man durch Krystallisation keine reine Säure mehr gewinnen. Man dampft daher zur Trockne und extrahirt den fein gepulverten Rückstand im Extractionsapparate anhaltend mit Essigäther oder besser, man behandelt ihn mit Alkohol und Salzsäure, um die in demselben enthaltene Säure zu esterificiren. Nach letzterem Verfahren wurden aus Rückständen, die von der Verarbeitung von circa 200 g Hydrazinsulfat auf Säure aufbewahrt waren, noch 63 g Aethylester gewonnen.

Die Hydrazoisobuttersäure ist in kaltem Wasser mit saurer

Reaction ziemlich leicht löslich, leicht in Säuren und Alkalien, sehr schwer in Alkohol, Aether und Essigäther. Obgleich sie eine Dicarbonsäure ist, verhält sie sich Basen gegenüber einbasisch, bildet aber wegen der in ihr enthaltenen Hydrazogruppen auch Salze mit Säuren.

0,2296 g gaben 0,3979 $CO_2$ und 0,1703 $H_2O$.
0,3199 g „ 38,6 ccm Stickgas bei 9,5° und 717,5 mm Druck.

| | Berechnet für $C_8H_{16}N_2O_4$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 47,06 | 47,26 |
| H | 7,84 | 8,24 |
| N | 13,73 | 13,66 |

Das *Ammoniaksalz*, $C_8H_{16}N_2O_4.NH_3$, scheidet sich beim Concentriren der ammonikalischen Lösung der Säure als feines, seideartig glänzendes Krystallpulver aus. Das Salz ist leicht löslich in Wasser mit schwach saurer Reaction. Die Lösung giebt mit Silbernitrat ein weisses Silbersalz, das sich aber bald schwärzt, Kupfersalzlösung wird unter Abscheidung von Kupferoxydul reducirt.

0,1495 g gaben 25,9 ccm Stickgas bei 15,5° und 710,5 mm Druck.

| | Berechnet für $C_8H_{16}N_2O_4.NH_3$ | Gefunden |
|---|---|---|
| N | 19,00 | 18,90 |

*Kalksalz*, $(C_8H_{16}N_2O_4)_2Ca + 2H_2O$. Eine wässrige Lösung der Säure löst Calciumcarbonat in der Wärme leicht auf. Beim Erkalten der concentrirten Lösung scheidet sich das Kalksalz in farblosen Nadeln aus, die bei 280° noch nicht schmelzen. Das vacuumtrockne Salz enthielt zwei Moleküle Krystallwasser, das aber nicht direct zu bestimmen war, da es im Toluolbade unter Zersetzung weit mehr an Gewicht verliert und selbst nach achttägigem Trocknen nicht gewichtsconstant wurde.

I. 0,6528 g gaben 0,0755 CaO.
II. 0,5079 g „ 0,0596 CaO.

| | Berechnet für $(C_8H_{15}N_2O_4)_2Ca + 2H_2O$ | Gefunden | |
|---|---|---|---|
| | | I. | II. |
| Ca | 8,30 | 8,26 | 8,38 |

Das *Kaliumsalz*, $C_8H_{15}N_2O_4K$, wurde durch Neutralisiren mit Kalilauge gewonnen. Beim Eindampfen bleibt ein krystallinischer Rückstand, der mit Alkohol ausgewaschen wurde.

0,5918 g gaben 0,2100 $K_2SO_4$.

| | Berechnet für $C_8H_{15}KN_2O_4$ | Gefunden |
|---|---|---|
| K | 16,12 | 15,93 |

*Chlorhydrat*, $C_8H_{16}N_2O_4.HCl + H_2O$. Dasselbe wurde durch Eindampfen der Lösung der Hydrazosäure in concentrirter Salzsäure und Trocknen über Natronkalk erhalten. Rosettenförmige Krystallwarzen, aus radial angeordneten Nädelchen bestehend.

I. 0,3273 g gaben 32,6 ccm Stickgas bei 18° und 719 mm Druck.
0,3281 g „ 0,1770 AgCl.
II. 0,5226 g „ 0,2845 AgCl.

| | Berechnet für $C_8H_{16}N_2O_4.HCl + H_2O$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| N | 10,83 | 10,87 | — |
| Cl | 13,73 | 13,34 | 13,46 |

Auch hier konnte das Krystallwasser nicht direct bestimmt werden, da das Salz bei 100° nach achttägigem Trocknen nicht gewichtsconstant wurde und weit mehr als berechnet an Gewicht verlor.

*Einwirkung höherer Temperatur auf Hydrazo-i-buttersäure.*

1) *Destillation der Hydrazoisobuttersäure.* Dieselbe führte nicht zu dem erstrebten Hydrazo-i-propyl. 5 g Säure wurden fein gepulvert im Fractionirkolben erhitzt. Es findet lebhafte Gasentwicklung statt, Kohlensäure und Ammoniak entweichen, auch weisse Dämpfe, die brennbar sind und ammoniakalisch-alkalische Silberlösung kräftig reduciren. Ausserdem scheidet sich ein gelbes Sublimat an den oberen Theilen des Kölbchens und im Abflussrohre ab, welches grösstentheils aus unveränderter Säure bestand.

2) *Destillation im Vacuum.* 1 g Säure wurde im Fractionirkolben im Vacuum im Metallbade erhitzt. Bereits bei 200°

begann die Sublimation und liess sich zwischen 200° und 300° zu Ende führen, sodass kein Rückstand blieb. Das Sublimat ist fast rein weiss, nur dicht über dem Bade schwach gelb. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser zeigt es die charakteristischen, scharfausgebildeten Krystalle der Hydrazosäure vom Schmelzp. 223—224°. Ein kleiner Theil der Säure zersetzt sich bei der Destillation unter Kohlensäureabspaltung, wie durch vorgelegtes Barytwasser nachgewiesen wurde. Dasselbe reducirte auch ziemlich stark vermuthlich in Folge von absorbirtem Hydrazoisopropyl.

3) *Erhitzen im geschlossenen Rohre.* 5 g Säure wurden 10 Stunden im zugeschmolzenen Rohre bis circa 270° erhitzt. Beim Oeffnen herrschte starker Druck, in den entweichenden schwach reducirenden Gasen liess sich Kohlensäure nachweisen. An dem oberen Theile der Röhre waren in geringer Menge lange prismatische Krystalle sublimirt, während im unteren Theile des Rohres sich ein bräunliches Oel befand, das gleichfalls mit Krystallen durchsetzt war. Die Krystalle lösen sich schwer in Alkohol und in Wasser und krystallisiren beim Erkalten wieder aus. Die wässrige Lösung reagirt neutral und entwickelt mit Säuren keine Kohlensäure, mit Alkalien kein Ammoniak. Die Krystalle wurden durch Aether vom Oel befreit und aus Wasser umkrystallisirt. Sie sublimiren auf dem Platinspatel ohne Rückstand und schmelzen bei 250° noch nicht. Die Analyse stimmt annähernd mit der Formel $C_8H_{14}N_2O_2$.

0,1044 g gaben 0,2158 $CO_2$ und 0,0798 $H_2O$.
0,1225 g „ 17,8 ccm Stickgas bei 16,5° und 728 mm Druck.

| | Berechnet für $C_8H_{14}N_2O_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 56,47 | 56,38 |
| H | 8,24 | 8,49 |
| N | 16,47 | 16,19 |

*Aethylester der Hydrazoisobuttersäure,*

$$\begin{matrix} NH.C(CH_3)_2COOC_2H_5 \\ | \\ NH.C(CH_3)_2COOC_2H_5 \end{matrix}.$$

60 g Säure werden fein gepulvert, mit 150—200 ccm absolutem Alkohol übergossen und trockne Salzsäure eingeleitet, wobei die Säure allmählich in Lösung geht. Nach der Sättigung und dem Stehen über Nacht wird der überschüssige Alkohol auf dem Wasserbade verjagt und der salzsaure Ester in verdünnte Sodalösung gegossen, wobei sich der freie Ester als Oel abscheidet. Dasselbe wird in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit kohlensaurem Kali getrocknet und der Aether abdestillirt. Ausbeute 68 g roher Ester. Der Ester siedet constant bei 231—233° ohne Zersetzung, er löst sich klar in verdünnten Mineralsäuren unter Salzbildung und wird durch Alkalien wieder abgeschieden. Beim Stehen an der Luft oxydirt er sich allmählich zum Azoester und ist dann nicht mehr klar in Säuren löslich.

0,3678 g gaben 0,7458 $CO_2$ und 0,3073 $H_2O$.
0,3199 g „ 30,7 ccm Stickgas bei 14,5° und 715 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{12}H_{24}N_2O_4$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 55,39 | 55,30 |
| H | 9,23 | 9,28 |
| N | 10,77 | 10,59 |

Specifisches Gewicht des Aethylesters $d\frac{23^0}{4^0} = 0{,}99784$.

Vortheilhaft lässt sich der Ester auch aus den eingedampften Mutterlaugen von der Darstellung der freien Säure darstellen (vergl. oben). Beim Fractioniren, am besten zuerst im Vacuum, hinterbleibt dabei eine zähe hochsiedende Masse, welche noch eine nicht näher untersuchte krystallisirbare Verbindung enthält, die sich von dem Ester dadurch unterscheidet, dass ihre ätherische Lösung mit Pikrinsäure eine gelbe Fällung giebt.

*Methylester der Hydrazoisobuttersäure,*

$$\begin{array}{l} NH.C(CH_3)_2COOCH_3 \\ | \\ NH.C(CH_3)_2COOCH_3 \end{array}.$$

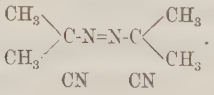
Derselbe wurde wie der Aethylester gewonnen. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleiben 11 g Ester aus 10 g Säure zurück, der beim Einstellen in eine Kältemischung schön krystallinisch erstarrt. Beim Umkrystallisiren aus wenig Ligroïn erhält man prächtige, farblose, glasglänzende Krystalle, beim langsamen Verdunsten oft centimeterlange Prismen vom Schmelzpunkt 53—54°. Eine Siedepunktsbestimmung im Röhrchen ergab den Siedepunkt 216°.

0,3365 g gaben 38,6 ccm Stickgas bei 22° und 718,5 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2O_4$ | Gefunden |
|---|---|---|
| N | 12,07 | 12,27 |

## Derivate der Azoisobuttersäure.

*Azo-i-buttersäurenitril,*



60 g rohes Hydrazodinitril werden in möglichst wenig Alkohol in sehr gelinder Wärme gelöst und darauf mit wässriger Salzsäure (2 : 1) verdünnt. Der Zusatz von Alkohol ist zwar nicht nothwendig, doch empfiehlt er sich sehr, da die Lösung in Salzsäure in der Kälte nur schwierig erfolgt und man beim Erwärmen Verluste durch Blausäureabspaltung hat. Die Oxydation wird zweckmässig in einem mittelgrossen Becherglase vorgenommen, dessen Inhalt durch eine Kältemischung gekühlt und durch eine Turbine kräftig gerührt wird. Als Oxydationsmittel hat sich sowohl in diesem Falle, wie bei der späterhin beschriebenen Oxydation der Hydrazoester u. s. w., bei weitem am besten das Bromwasser bewährt, welches man langsam aus einem Tropftrichter einfliessen lässt.

Das Brom verschwindet momentan unter Ausscheidung der Azoverbindung und die Oxydation ist vollendet, sobald die

Farbe des Broms bestehen bleibt, was bei einem Ueberschuss von zwei bis drei Tropfen deutlich zu sehen ist.

Verbraucht werden auf 60 g Säure bis zur Gelbfärbung circa 1660 ccm Bromwasser, was etwa 50 g Br entspricht; die Ausbeute an Azonitril beträgt 50 g.

Zur genaueren Bestimmung des Bromverbrauchs wurde reines Hydrazodinitril mit einer Bromlösung von bekanntem Gehalt (aus $KBrO_3$ und KBr, 1 ccm = 0,01437 Br) titrirt.

I. 0,9023 g Hydrazodinitril verbrauchen 63 ccm = 0,9037 Br, berechnet 0,870 Br.

II. 0,6979 g Hydrazodinitril verbrauchen 49,2 ccm = 0,707 Br, berechnet 0,673 Br.

Die Oxydation wurde auch mit Brom in Schwefelkohlenstoff und Dinitril in Aether versucht, doch erfolgt die Entfärbung hier so träge, dass die Operation nicht zu empfehlen ist; auch Permanganat ist lange nicht so geeignet wie Bromwasser. Die in beiden Fällen entstehenden Oxydationsproducte sind natürlich gleichfalls Azodinitril. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Mineralsäuren und Alkalien, leicht löslich in Aether und Alkohol, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Aus letzterem sowie aus Alkohol fällt es beim Verdünnen mit Wasser in schönen Nadeln wieder aus. Das Azodinitril zeigt hervorragendes Krystallisationsvermögen. Aus Aether erhält man es in prächtigen centimeterlangen, rein silberweissen, anscheinend monoklinen Nadeln und Prismen von hohem Glanz, die auch geschmolzen oder in concentrirter Lösung absolut farblos sind. Schmelzp. 105—106° unter regelmässiger Gasentwicklung.

0,1977 g gaben 0,4239 $CO_2$ und 0,1347 $H_2O$.

0,1844 g „ 54,8 ccm Stickgas bei 11,5° und 726 mm Druck.

| | Berechnet für $C_8H_{12}N_4$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 58,54 | 58,48 |
| H | 7,32 | 7,57 |
| N | 34,15 | 33,90 |

Der Azostickstoff des Dinitrils lässt sich durch Erhitzen quantitativ austreiben. Anfangs wurde das Dinitril unverdünnt erhitzt. Bei der Schmelztemperatur begann die Gasentwicklung, steigerte sich aber jedesmal rasch zu explosionsartiger Heftigkeit, so dass der Stopfen des Entwicklungskölbchens herausgeschleudert wurde. Darauf wurde das Dinitril in etwas hochsiedendem Petrolöl suspendirt, worauf beim Erhitzen im Oelbade auf 110°, schliesslich 140°, die Gasentwicklung gleichmässig vor sich ging. Ein zweites Mal wurde reines Olivenöl als Verdünnungsmittel angewandt.

I. 0,2792 g gaben 44,8 ccm Azo-Stickgas bei 14,5° und 716 mm Druck.

II. 0,2524 g gaben 39,7 ccm Azo-Stickgas bei 14,5° und 715,5 mm Druck.

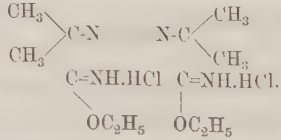
| | Berechnet für $C_8H_{12}N_4$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| 2N | 17,07 | 17,73 | 17,37 |

Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig.

| | | Depression |
|---|---|---|
| Eisessig | 22,199 g | |
| I. Substanz | 0,1028 g | 0,115° |
| II. „ | 0,3551 g | 0,36° |
| III. „ | 0,6048 g | 0,62° |

| | Berechnet | Gefunden I. | II. | III. | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|
| Mol.-Gew. | 164 | 157 | 173 | 171 | 167 |

*Chlorhydrat des Azo-i-buttersäure-imidoäthyläthers,*



30 g Azonitril werden mit 200 ccm Aethylalkohol übergossen und bis zur Lösung trockne Salzsäure eingeleitet. Nach einiger Zeit scheidet sich das Chlorhydrat krystallinisch aus, so dass nach mehrstündigem Stehen in Eis die ganze Flüssigkeit zur farblosen Krystallmasse erstarrt ist. Ausbeute annähernd quantitativ.

Schmelzp. 106—107° unter stürmischer Entwicklung von Stickstoff und Chloräthyl, welch letzteres durch die grün umsäumte Flamme nachgewiesen wurde. Die Substanz ist klar löslich in kaltem Wasser. Nach kurzer Zeit trübt sich jedoch die Lösung, rascher bei gelindem Anwärmen, unter quantitativer Abscheidung von Azoäthylester. Eine directe Bestimmung des Azostickstoffs ist natürlich wegen der gleichzeitigen Abspaltung von Chloräthyl nicht möglich. Beim Erhitzen des Esters sublimiren glänzende Blättchen, die aus Aether in schönen weissen Nadeln und Prismen vom Schmelzp. 124° krystallisiren und vielleicht das Amid der Tetramethylbernsteinsäure darstellen.

0,2220 g HCl-Imidoäther gaben 33,6 ccm Stickgas bei 9,5° und 717 mm Druck.

0,3192 g gaben 0,2856 AgCl.

| | Berechnet für $C_{12}H_{26}N_4O_2Cl_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| N | 17,02 | 17,12 |
| Cl | 21,58 | 22,00 |

*Chlorhydrat des Azo-i-buttersäure-imidomethyläthers,*

$C_{10}H_{20}N_4O_2.2HCl$.

Dasselbe wird ganz analog dem Aethylimidoäther gewonnen. Farblose, harte Krystalle, Schmelzp. 133—134° unter heftiger Zersetzung. Wird durch Wasser genau wie der Aethylimidoäther unter glatter Bildung von Azomethyläther zersetzt. Aus 10 g HCl-Imidomethyläther wurden 7,5 g Azoester gewonnen, während nach der Theorie 7,64 g zu erwarten sind.

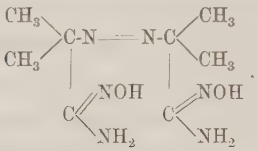
Beim Erhitzen wird Stickstoff und Chlormethyl abgespalten.

0,1995 g gaben nach Dumas 33,4 ccm Stickgas bei 9,5° und 704,5 mm Druck.

0,3022 g gaben 0,2879 AgCl.

| | Berechnet für $C_{10}H_{22}N_4O_2Cl_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| N | 18,60 | 18,61 |
| Cl | 23,59 | 23,56 |

*Amidoxim der Azo-i-buttersäure,*



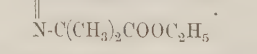
Azodinitril wird in absolutem Alkohol gelöst und zu einer concentrirten wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumbicarbonat (je zwei Moleküle), die mit Alkohol verdünnt wurde, gesetzt. Nach circa 24 Stunden ist die Addition von Hydroxylamin erfolgt, da eine Probe nach dem Verdunsten des Alkohols auf Zusatz von verdünnten Säuren klar in Lösung geht. Ein Theil des Amidoxims scheidet sich als farblose Krystallwärzchen ab, die bei circa 148—149° sich sehr heftig zersetzen, ohne Rückstand zu hinterlassen; zur Gewinnung der Hauptmenge wird der Alkohol im Vacuum bei 40° verdampft und der farblose Rückstand abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen.

Derselbe wird in ganz wenig Eisessig gelöst, mit wenig Alkohol und viel Ligroïn versetzt, worauf sich allmählich harte Kryställchen vom Schmelzp. 154° abscheiden. Ausbeute 2,8 g Oxim aus 2,4 g Dinitril.

I. 0,1622 g gaben 51,6 Stickgas bei 10° und 720 mm Druck.
II. 0,1864 g „ 60,7 Stickgas „ 10° „ 716,5 mm Druck.

| | Berechnet für $C_8H_{18}N_6O_2$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| N | 36,52 | 36,07 | 36,74 |

*Aethylester der Azoisobuttersäure,*



10 g Hydrazoäthylester werden in verdünnter Salzsäure (1 : 1) gelöst und unter guter Kühlung und kräftigem Rühren mit der Turbine aus einem Tropftrichter mit Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Das überschüssige Brom wird durch einige Tropfen Bisulfit fortgenommen und der ausgeschiedene unlösliche Azoester ausgeäthert. Nach dem Waschen

mit Soda und Trocknen mit Potasche hinterbleibt bei vorsichtigem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade von circa 40° der klare, ganz schwach gelblich gefärbte Azoester zurück. Sehr vortheilhaft kann der Ester auch durch Zersetzung des Imidoäthylesters mit Wasser dargestellt werden. Die Bestimmung des Azostickstoffs wurde wieder durch Erhitzen im Kölbchen gemacht, wobei kein Verdünnungsmittel erforderlich war. Die Stickstoffentwicklung beginnt bei 95°.

0,8862 g gaben 90 ccm Stickgas bei 21,5° und 718 mm Druck.
0,2965 g „ 0,6022 $CO_2$ und 0,2300 $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{12}H_{22}N_2O_4$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 55,81 | 55,39 |
| H | 8,53 | 8,62 |
| N | 10,85 | 10,90 |

*Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig.*

| | | |
|---|---|---|
| Eisessig | 23,754 g | Depression |
| I. Substanz | 0,4505 g | 0,31° |
| II. Substanz | 0,6733 g | 0,46° |

| | Berechnet | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| M | 258 | 238,6 | 240,3 |

Zinnchlorür wandelt den Ester in die Hydrazoverbindung um. Specifisches Gewicht $d\,\frac{24,6}{4} = 0,9884$.

*Der Methylester der Azoisobuttersäure,*

$$\begin{matrix} N.C(CH_3)_2COOCH_3 \\ \| \\ N\text{-}C(CH_3)_2COOCH_3 \end{matrix},$$

entsteht ganz analog dem Aethylester durch Oxydation des Hydrazoesters mit Bromwasser oder durch Zersetzung des Imidoäthylesters. Er scheidet sich als weisse krystallinische Masse ab, die ausgeäthert wird. Aus ganz wenig Ligroïn umkrystallisirt, erhält man ihn bei langsamem Verdunsten in centimetergrossen Spiessen und Tafeln, die als Krystalle undurchsichtig weiss erscheinen, geschmolzen oder in concentrirter Lösung eine

ganz schwach gelbe Farbe haben. Schmelzp. 33°. Im Capillarrohre beginnt derselbe etwas über 80° seinen Azostickstoff abzuspalten unter ganz regelmässiger Gasentwicklung. Die quantitative Bestimmung wurde wie bei dem Aethylester vorgenommen. Der Kolbeninhalt erstarrt nach der Stickstoffabspaltung wieder krystallinisch.

0,4135 g gaben 47,5 ccm Stickgas bei 21,5° und 718 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{10}H_{18}N_2O_4$ | Gefunden |
|---|---|---|
| N | 12,17 | 12,31 |

*Azoisobuttersäureamid,*

$$\begin{matrix} N.C(CH_3)_2CONH_2 \\ \| \\ N.C(CH_3)_2CONH_2 \end{matrix} + 2H_2O.$$

Dasselbe wurde erhalten durch Einwirkung von Ammoniak auf die eben beschriebenen Azoester. 2 g Azoäthylester wurden in ganz wenig Alkohol gelöst, concentrirtes Ammoniakwasser zugesetzt und längere Zeit (circa drei bis vier Wochen) unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Es empfiehlt sich, in der Zwischenzeit die Flüssigkeit einmal mit Ammoniakgas zu sättigen. Die Amidbildung ist beendigt, wenn eine Probe nach Verdunsten des Alkohols und Verdünnen mit Wasser keinen Azoester mehr abscheidet. Hierauf wird der Alkohol auf dem Wasserbade bei circa 50° verjagt, dann im Vacuum über Schwefelsäure das Ammoniak verdunstet, worauf sich eine mit etwas Oel (unveränderter Ester) getränkte Krystallmasse abscheidet. Dieselbe wird abgesaugt, mit Aether gewaschen und aus ganz wenig verdünntem Aethylalkohol umkrystallisirt. Prächtige, glänzende Nadeln, bei langsamem Verdunsten scharf ausgebildete, anscheinend rhombische Tafeln, fast ganz farblos mit ganz schwachem Stich ins Gelbliche. Schmelzp. 94—95° unter heftiger Zersetzung. Im Vacuum verwittern die Krystalle unter Abgabe von Krystallwasser. Die vacuumtrocknen Krystalle haben die Zusammensetzung $NH_2CO(CH_3)_2CN{=}N.C(CH_3)_2CONH_2$.

Die Bestimmung des Azostickstoffs wurde in der üblichen Weise unter Anwendung von Olivenöl als Verdünnungsmittel

und unter Vorlegung einer Waschflasche mit Schwefelsäure ausgeführt, um etwa gleichzeitig abgespaltenes Ammoniak zurückzuhalten. Es konnte indess in der Säure kein Ammoniak nachgewiesen werden.

0,1991 g, vacuumtrocken, gaben 25,4 ccm Azostickgas bei 12° und 722 mm Druck.

0,2043 g, vacuumtrocken, gaben 50,9 ccm Gesammtstickgas bei 10° und 724 mm Druck.

0,3714 g verloren im Vacuum über Phosphorpentoxyd 0,0568 $H_2O$.

| | Berechnet für $C_8H_{16}O_2N_4$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Azostickgas (2N) | 14,00 | 14,38 |
| Gesammtstickgas (4N) | 28,00 | 28,40 |

| | Berechnet für $C_8H_{16}N_4O_2 + 2H_2O$ | Gefunden |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 15,25 | 15,29 |

Aus Methylalkohol krystallisirt das Amid in scharf ausgebildeten prächtigen Tafeln, die kein Krystallwasser enthalten und ebenso wie das vacuumtrockne Product aus Aethylalkohol bei 104° sich ohne zu schmelzen zersetzten. Bei der Zersetzung sublimirt ein Körper in weissen glänzenden Blättchen, welche unscharf bei 100° schmolzen, zur Untersuchung aber nicht ausreichten, vielleicht das Amid der Tetramethylbernsteinsäure.

*Azoisobuttersaures Kali,* $C_8H_{12}O_4N_2K_2 + H_2O$. — Löst man einen der beiden Azoester in überschüssigem, stark methylalkoholischem Kali, so bleibt die Flüssigkeit anfangs klar. Allmählich erwärmt sich jedoch das Gemisch und es scheidet sich ein dicker krystallinischer Niederschlag aus. Nach zweistündigem Stehen wird rasch abgesaugt und der Niederschlag zuerst mit einer Mischung von einem Theile Methylalkohol und einem Theile Aether, welche die angewandte alkoholische Kalilauge nicht fällt, zuletzt mit reinem Aether ausgewaschen, und darauf im Vacuum über Natronkalk und Schwefelsäure getrocknet. Das azoisobuttersaure Kali hat einen schwach gelblichen Farbenton, es beginnt bei 180° zu erweichen, schmilzt vollständig aber erst bei circa 250° unter Zersetzung.

I. 0,3324 g gaben 0,1926 $K_2SO_4$.
0,2752 g „ 23,9 ccm Stickgas bei 20,5° und 719 mm Druck.
II. 0,5351 g „ 0,3141 $K_2SO_4$.
III. 0,5033 g „ 0,2953 $K_2SO_4$.
0,2808 g „ 0,3360 $CO_2$ und 0,1263 $H_2O$.
0,3788 g „ 33,8 ccm Stickgas bei 20° und 718 mm Druck.

| | Berechnet für $C_8H_{12}N_2O_4K_2 + H_2O$ | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. |
| K | 26,35 | 26,01 | 26,35 | 26,24 |
| C | 32,43 | — | — | 32,63 |
| H | 4,73 | — | — | 5,00 |
| N | 9,46 | 9,36 | — | 9,64 |

Das Krystallwasser lässt sich nicht direct bestimmen, da beim Trocknen im Toluolbade mit demselben auch der Azostickstoff fortgeht.

Qualitativ lässt sich das Krystallwasser leicht nachweisen.

Das Salz löst sich leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaction. Beim langsamen Verdunsten krystallisirt es daraus in grossen Prismen. Es scheint sich jedoch in wässriger Lösung allmählich zu verändern. Darauf deutet die alkalische Reaction sowie auch sein Verhalten gegen ammoniakalisch-alkalische Silberlösung, welche in der Kälte nicht, nach dem Erwärmen allmählich reducirt wird.

Beim Uebergiessen mit Säuren braust es auf wie ein kohlensaures Salz. Die entstandene Lösung reducirt nachher bereits in der Kälte, kräftiger beim Erwärmen. Um einen Einblick in die Reaction zu gewinnen, wurde die mit verdünnter Schwefelsäure entwickelte Kohlensäure quantitativ durch Absorption im Kaliapparate bestimmt.

0,5285 g gaben 0,0857 $CO_2$.

| | Berechnet für $C_8H_{12}N_2O_4K_2 + H_2O$ | Gefunden |
|---|---|---|
| 1 Mol. $CO_2$ | 14,87 | 16,22 |

Es wird dabei keine Spur Stickgas abgespalten, wie an einer zweiten Probe mit vorgelegtem Eudiometer festgestellt wurde. Hiernach musste die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen:

$$COOK(CH_3)_2CN{=}NC(CH_3)_2COOK + H_2SO_4 = K_2SO_4 + CO_2 + (CH_3)_2HCN{=}NC(CH_3)_2COOH.$$

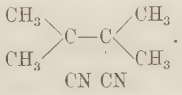
Die entstehende Azoverbindung lagert sich unter Verschiebung der Doppelbindung sofort um in die Acetonverbindung der Hydrazinisobuttersäure,

$$(CH_3)_2C{=}N.NH.C(CH_3)_2COOH,$$

welche ihrerseits in die Componenten zerfällt. Beim Schütteln mit Benzaldehyd entsteht ein dicker weisser Niederschlag, der ausgeäthert, der ätherischen Lösung mit Ammoniak entzogen und mit Essigsäure wieder gefällt wurde. Der rein weisse Niederschlag hat den richtigen Schmelzpunkt der Benzaldehydhydrazinisobuttersäure von 144°. Ausbeute quantitativ. Aus 2 g Azokaliumsalz wurden 1,33 g Benzaldehydverbindung gewonnen, berechnet 1,39 g. Dieselbe wurde auch noch durch Wasserdampf zerlegt und daraus die Hydrazinisobuttersäure sofort in vollkommen reinem Zustande vom Schmelzp. 237° erhalten. Die Bildung derselben aus azoisobuttersaurem Kali dürfte wohl als zweckmässigste Darstellungsmethode zu empfehlen sein, da sämmtliche Zwischenreactionen annähernd quantitativ verlaufen und die erhaltene Benzaldehydverbindung von vorzüglicher Reinheit ist.

## Derivate der Tetramethylbernsteinsäure.

*Tetramethyläthylencyanid,*



Dasselbe bleibt nach der Stickstoffabspaltung aus dem Azonitril zurück und sublimirt schön krystallinisch an die Gefässwände.

Zweckmässiger gewinnt man es beim gelinden Erhitzen des Azonitrils mit Wasser bis nahe zur Siedetemperatur desselben. Das Azonitril geht unter gleichmässiger Stickstoffentwickelung allmählig in Lösung; sobald die Gasentwickelung aufhört und klare Lösung eingetreten ist, lässt man erkalten, wobei sich das neue Nitril in grossen farblosen, farrnkraut-

ähnlichen Blättern ausscheidet. Dasselbe zeigt ein ganz ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen. Beim Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol erhält man es in prachtvollen, zolllangen, glänzend silberweissen Blättern und Prismen vom Schmelzp. 169°. Der Körper ist wegen seiner grossen Flüchtigkeit sehr schwer verbrennlich.

0,1805 g gaben 0,4672 $CO_2$ und 0,1472 $H_2O$.
0,2063 g „ 38,7 ccm Stickgas bei 10° und 704,5 mm Druck.

| | Berechnet für $C_8H_{12}N_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 70,59 | 70,59 |
| H | 8,83 | 9,06 |
| N | 20,59 | 20,84 |

Längeres Kochen des Nitrils mit Wasser ist zu vermeiden, da leicht Verseifung eintritt, worauf sich der kampherartige Geruch nach Tetramethylbernsteinsäureanhydrid bemerklich macht.

Die Ausbeute beträgt höchstens 50 pC. der Theorie. Auch die Anwendung anderer Lösungsmittel, wie Amylalkohol oder Phenol, ist keine wesentliche Verbesserung. Phenol wurde angewandt, um nachher aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit das Tetranitril ausäthern zu können. Es wurden zwar hier etwas bessere Ausbeuten erzielt, doch war das erhaltene Product ziemlich unrein. Wesentlich bedingt sind die schlechten Ausbeuten durch Abspaltung von Blausäure aus dem Azonitril.

Sowohl Tetramethylbernsteinsäurenitril wie das Azonitril lassen sich leicht verseifen, bei letzterem findet Stickgasabspaltung und Verseifung in einer Operation statt. Je 1,5 g der Nitrile werden mit etwa 80procentiger Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde mit aufgesetztem Kühlrohr erhitzt und dann die Tetramethylbernsteinsäure und ihr Anhydrid nach V. Meyer und Auwers mit Wasserdampf übergetrieben. Letzteres geht als weisse krystallinische Masse von kampherartigem Geruch mit dem Schmelzp. 147° über, erstere ist in dem Destillat gelöst. Das filtrirte Destillat wird schwach alkalisch gemacht, auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft und die Tetramethylbernstein-

säure mit Salzsäure als weisses schweres Krystallpulver vom Schmelzp. 193—195° ausgefällt. Beim Erhitzen derselben sublimirt wieder das Anhydrid vom Schmelzp. 147°.

*Tetramethylbernsteinsäureäthylester,*

$C_2H_5OOC(CH_3)_2C.C(CH_3)_2COOC_2H_5$.

Durch Stickgasabspaltung gehen die Azoester in die entsprechenden Ester der Tetramethylbernsteinsäure über.

Circa 8 g Azoäthylester wurden vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt, bis eben die Stickgasabspaltung begann. Trotzdem mit weiterem Erwärmen sofort aufgehört wurde, steigerte sich die Reaction rasch zu solcher Heftigkeit, dass ein Theil des Esters unter Verpuffung aus dem Zersetzungsgefäss geschleudert wurde. Nach beendigter Reaction bleibt der Hauptsache nach Tetramethylbernsteinsäureester zurück. Beim Destilliren einer grösseren Menge ging etwa die Hälfte bei 218—220° über, ausserdem entstand ein beträchtlicher Vor- und Nachlauf, letzterer vom Siedep. 270—280°, welche meist aus Estern ungesättigter Säuren bestanden, da sie alkalische Permanganatlösung entfärbten. Die Analyse der Fraction 218—220° stimmt annähernd auf Tetramethylbernsteinsäureäthylester.

0,3198 g gaben 0,7287 $CO_2$ und 0,2725 $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{12}H_{22}O_4$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 62,61 | 62,15 |
| H | 9,57 | 9,47 |

Auf gleiche Weise lässt sich der Methylester gewinnen. Beide gehen bei der Verseifung über in Tetramethylbernsteinsäure.

5 g der Fraction 210—230° wurden mit 30 ccm etwa 80 procentiger Schwefelsäure im Kölbchen mit aufgesetztem Kühlrohre erhitzt, worauf eine Reaction stattfindet, die auch ohne äussere Wasserzufuhr fortdauert. Die Verseifung ist beendigt, sobald eine Probe mit Wasser verdünnt und alkalisch gemacht keinen Ester mehr abscheidet, was nach etwa

$^1/_2$ Stunde der Fall ist. An den Wänden des Gefässes hatte sich krystallinisches Tetramethylbernsteinsäureanhydrid abgeschieden. Letzteres nebst der freien Säure wurde mit Wasserdampf abgetrieben und wie früher isolirt. Ausbeute 1,6 g Anhydrid und 1,4 g Säure vom Schmelzp. 193—195°. Das Anhydrid wurde aus wenig Ligroïn umkrystallisirt und analysirt. Schmelzp. 147°.

0,2202 g gaben 0,4949 $CO_2$ und 0,1596 $H_2O$.

| | Berechnet für $C_8H_{12}O_3$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 61,54 | 61,29 |
| H | 7,69 | 8,05 |

Auch methylalkoholisches Kali verseift den Ester sehr leicht, so dass man nicht genöthigt ist, zu der von Meyer und Auwers empfohlenen Verseifung mit HBr im Rohre zu greifen.

*Tetramethylbernsteinsaures Kali* entsteht beim Erhitzen von azoisobuttersaurem Kali auf 100° bis zur Gewichtsconstanz. Aus der concentrirten wässrigen Lösung des Rückstandes wird durch Salzsäure Tetramethylbernsteinsäure vom Schmelzp. 193 bis 195° gefällt.

Die *freie Tetramethylbernsteinsäure* konnte nicht direct durch Oxydation der Hydrazosäure und darauf folgende Stickgasabspaltung erhalten werden. Die Stickgasabspaltung erfolgt zwar bereits bei der Oxydation mit Bromlösung quantitativ.

0,3197 g gaben 41,1 ccm Stickgas bei 23° und 720.5 mm Druck.

| | Berechnet für $C_8H_{16}N_2O_4$ | Gefunden |
|---|---|---|
| N | 13,73 | 13,72 |

Es werden indess gegen sieben Atome Brom verbraucht zur Oxydation eines Moleküls Hydrazosäure. Der Endpunkt der Entfärbung liess sich nicht scharf erkennen. Es entweicht auch Kohlensäure, wie durch Barytwasser nachgewiesen wurde. Das überschüssige Brom wirkt substituirend auf das gebildete Aceton ein, wie aus dem anfangs süsslichen, bromoformähnlichen Geruch, der in grösserer Concentration und beim Eindampfen äusserst stechend wird, sowie auch daran erkannt wurde, dass

nach dem Ausfällen des Broms mit überschüssiger Silberlösung in der Kälte im Filtrat beim Erhitzen noch ein weiterer Niederschlag von Bromsilber entstand. Beim Eindampfen der oxydirten Flüssigkeit scheidet sich zuletzt ein flüchtiger, stechend riechender Rückstand in grossen Krystallblättern aus, der bei etwa 50° schmolz und wahrscheinlich das Hydrat eines gebromten Acetons ist.

Buchdruckerei d. Leipz. Tagebl. (E. Polz), Leipzig.